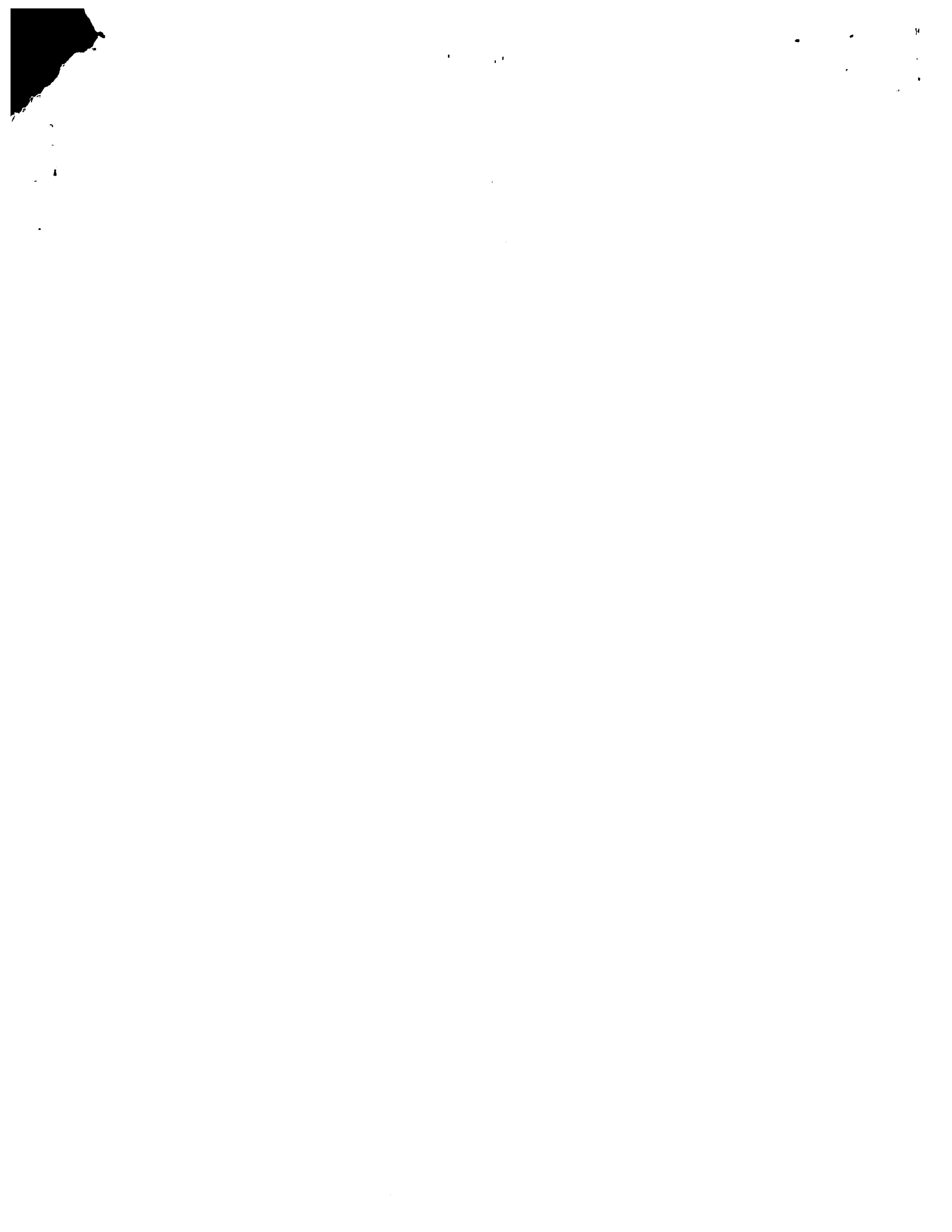


<p>89-123204/17 A23 (A13) <b>BAD1 07.10.87</b>  BASf AG *DE 3733-839-A  07.10.87-DE-733839 (20.04.89) C08k-07/14 C08l-25 C08l-51/06  C08l-67/02  <b>Glass fibre-reinforced thermoplastic moulding compsns. - contain said. polyester, mixt. with bi-modal particle size distribution, of two graft polymers.</b>  <b>C89-054615</b></p>	<p>A(4-B)B, 4-C, 4-C4A, 4-D3A, 4-F6B, 5-E1A2, 7-A4D, 12-S8B, 12-S8E)</p>
<p>Compsns. (I) substantially comprise  (A) 45-90 (all pts. wt.) % mixt. of  (a1) 50-80% polyester,  (a2) 10-25% specified mixt. of graft polymers,  (a3) 10-25% copolymer of  (a31) 50-90% at least one opt. subst. styrene (II) of formula (I), where</p> <div data-bbox="527 388 673 955" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: center;">(I)</p> </div> <p>R = 1-8 C alkyl, H or halogen; R' = 1-8C alkyl or H; n = 0-3  (a32) 10-50% acrylonitrile and/or methacrylonitrile  (a33) 0-10% COOH, COOH deriv, OH, or epoxy gp. contg.</p>	<p>monomer (III).  (B) 5-50% glass fibres.  Mixt. (a2) comprises 2 graft polymers in ratio 4:1 to 1:4, each consisting of  (a21) 50-90% graft core from rubber-elastic polymer based on (a211) 95-99.9% 2-10C alkyl acrylate and (a212) 0.1-5% polyfunctional monomer with at least 2 olefinic, nonconjugated double bonds, and  (a22) 10-50% graft shell from  (a221) 50-90% at least one (II),  (a222) 10-50% acrylonitrile and/or methacrylonitrile, and  (a223) 0-10% (III)  one graft polymer having particle size dia. d 50 (wt. average) less than 300 nm and other having d 50 more than 500 nm.</p> <p><u>USE/ADVANTAGE</u>  Prep. of shaped articles and components (claimed), partic. by extrusion. Moulded (I) have good strength, high impact strength, esp. good surface structure, and partic. long term stability of mechanical properties at elevated temp.</p> <p><u>DE3733839-A+</u></p>



## PREFERRED COMPOSITIONS

### (I) comprise

- (A) 55-90% mixt. of
  - (a1) 50-80% polyethylene terephthalate and/or polybutylene terephthalate.
  - (a2) 10-25% mixt. of graft polymers from
    - (a21) 50-90% graft core based on
      - (a211) 95-99.9% n-Bu and/or 2-ethylhexyl acrylate
      - (a212) 0.1-5% (II), and
    - (a22) 10-50% graft shell from
      - (a221) 50-90% styrene and/or  $\alpha$ -methylstyrene,
      - (a222) 10-50% acrylonitrile and/or methacrylonitrile
      - (a223) 0-10% (III)
  - (a3) as above, (a31) being styrene and/or  $\alpha$ -methylstyrene.
  - (B) 10-40% glass fibres.

### EXAMPLE

In a (I), (a2) comprised graft polymer (d50 250 nm) from n-Bu and dihydrocyclopentadienyl acrylates as core and styrene and acrylonitrile as shell, and graft polymer (d50) 600 nm from other proportions of these monomers. (DE 2 444 584). (9pp1589PADw<sub>g</sub>No0/0).



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 3733839 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 33 839.0  
㉑ Anmeldetag: 7. 10. 87  
㉒ Offenlegungstag: 20. 4. 89

㉓ Int. Cl. 4:  
C08L 67/02

C 08 L 51/06  
C 08 L 25/00  
C 08 K 7/14  
// (C08L 51/06,33:08,  
25:00,33:18,101:06)  
(C08L 25/00,25:08,  
25:12,101:06)

DE 3733839 A1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Seiler, Erhard, Dr.; Lausberg, Dietrich, Dr., 6700  
Ludwigshafen, DE; Gutsche, Herbert, 6711  
Beindersheim, DE; Knoll, Manfred, 6521  
Wachenheim, DE

㉖ Glasfaserverstärkte thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Ppropfpolymerisaten

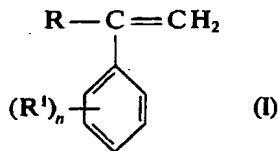
Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermo-  
plastischen Polyestern ( $a_1$ ), Ppropfpolymerisaten mit Acry-  
latkautschuken mit bimodaler Teilchengrößenverteilung als  
Ppropfgrundlage ( $a_2$ ), Copolymeren aus vinylaromatischen  
Monomeren und Acrylnitril oder Methacrylnitril ( $a_3$ ), polyme-  
ren Komponenten mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydrox-  
yl- oder Epoxygruppen (B) und Glasfasern (C) zeigen ein  
ausgewogenes Eigenschaftsspektrum.

DE 3733839 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

- A) 45 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus
- a<sub>1</sub>) 50 bis 80 Gew.-% eines Polyesters
  - a<sub>2</sub>) 10 bis 25 Gew.-% eines Ppropfpolymerisats aufgebaut aus
    - a<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-% einer Ppropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von
      - a<sub>211</sub>) 95 bis 99,9 Gew.-% eines C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylacrylats und
      - a<sub>212</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen
    - a<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% einer Ppropfauflage aus
      - a<sub>221</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

- a<sub>222</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen
  - a<sub>223</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, wobei ein Ppropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von weniger als 300 nm und das andere Ppropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von mehr als 500 nm aufweist, und
  - a<sub>3</sub>) 10 bis 25 Gew.-% eines Copolymerisats aus
    - a<sub>31</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und
    - a<sub>32</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,
    - a<sub>33</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen,
- B) 5 bis 50 Gew.-% Glasfasern.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern und Formkörper, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen als wesentlichen Komponenten erhältlich sind.

In der DE-B-27 58 497 werden thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und modifizierten Styrol/Acrylnitril (SAN)-Copolymeren beschrieben, wobei als Modifizierungsmittel Acrylester und/oder  $\alpha$ -Methylstyrol eingesetzt werden. In den Beispielen werden sogenannte ASA-Polymere als modifizierte SAN-Polymere eingesetzt. Falls in diesen Massen das modifizierte SAN-Polymere die Hauptkomponente darstellt, lassen sich vorteilhaft Folien daraus herstellen. Die mechanischen Eigenschaften sind jedoch insgesamt noch nicht voll zufriedenstellend, insbesondere im Hinblick auf die Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit. Auch die Stabilität der Eigenschaften bei längerer Lagerung bei höheren Temperaturen ist nicht befriedigend.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Ppropfpolymeren zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollte auch eine zufriedenstellende Langzeitstabilität der mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen erreicht werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gelöst.

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 45 bis 90, insbesondere 55 bis 90 und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.-% einer Mischung aus

- a<sub>1</sub>) 50 bis 80 Gew.-% eines Polyesters
- a<sub>2</sub>) 10 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Ppropfpolymerisaten und
- a<sub>3</sub>) 10 bis 25 Gew.-% eines Styrol-(Meth)-Acrylnitril-Copolymerisats.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Polyester a<sub>1</sub>) sind an sich bekannt. Vorzugsweise werden Polyester verwendet, die einen aromatischen Ring in der Hauptkette enthalten. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z. B. durch Halogene, wie Chlor und Brom und/oder durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und i- bzw. n- bzw. t-Butylgruppen.

Die Herstellung der Polyester kann durch Reaktion von Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate mit Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise erfolgen.

Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren in Frage, die auch als Mischung eingesetzt werden können. Nur beispielsweise seien hier Naphthalindicarbonsäuren, Terephthals-

äure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Cyclohexandicarbonsäuren, Mischungen dieser Carbonsäuren und esterbildende Derivate derselben genannt.

Als Dihydroxyverbindungen werden vorzugsweise Diole mit 2 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol und 1,6-Hexandiol verwendet; es können jedoch auch 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Di-(hydroxymethyl)cyclohexan, Bisphenol A, Neopentylglykol, Mischungen dieser Diole sowie esterbildende Derivate derselben eingesetzt werden.

Polyester aus Terephthalsäure und einer C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-Diolkomponente, wie z. B. Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen werden besonders bevorzugt.

Die relative Viskosität  $\eta_{\text{spec}}/c$  der Polyester, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gewichtsverhältnis 3 : 2) bei 25°C liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 1,8 dl/g.

Der Anteil der Polyester a<sub>1</sub>) an der Komponente A beträgt 50 bis 80, vorzugsweise 50 bis 75 und insbesondere 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a<sub>1</sub>) + a<sub>2</sub>) + a<sub>3</sub>).

Die Mischung von Pfpfopolymerisaten (a<sub>2</sub>) macht 10 bis 25, insbesondere 12 bis 25, besonders bevorzugt 12 bis 20 Gew.-% der Komponente A aus.

Die Pfpfopolymerisate sind aufgebaut aus

a<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-% einer Pfpfgrundlage auf Basis von

a<sub>211</sub>) 95 bis 99,9 Gew.-% eines C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylacrylats und

a<sub>212</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-% eines difunktionellen Monomeren mit zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

a<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% einer Pfpfauflage aus

a<sub>221</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und

a<sub>222</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

a<sub>223</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

Bei der Komponente a<sub>21</sub>) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter -20, insbesondere unter -30°C aufweist.

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere a<sub>211</sub>) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht a<sub>211</sub> + a<sub>212</sub>, eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d. h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat und Dihydrodicyclopentadienylnacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

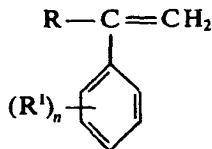
Verfahren zur Herstellung der Pfpfgrundlage a<sub>21</sub>) sind an sich bekannt und z. B. in der DE-B 12 60 135 beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

Der Anteil der Pfpfgrundlage a<sub>21</sub>) am Pfpfopolymerisat a<sub>2</sub>) beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a<sub>2</sub>).

Auf die Pfpfgrundlage a<sub>21</sub>) ist eine Pfpfhülle a<sub>22</sub>) aufgefropft, die durch Copolymerisation von

a<sub>221</sub>) 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und R<sup>1</sup> Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

a<sub>222</sub>) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen erhältlich ist.

a<sub>223</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

Beispiele für substituierte Styrole sind  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- $\alpha$ -Methylstyrol, wovon Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol bevorzugt werden.

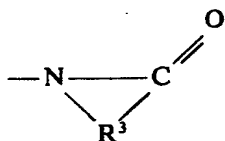
Falls Monomere a<sub>223</sub>) vorhanden sind, beträgt deren Anteil an der Pfpfhülle a<sub>22</sub>) 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 10 und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a<sub>22</sub>).

Beispiele für Monomere a<sub>223</sub>) sind Methacrylsäureglycidylester, Acrylsäureglycidylester, Allylglycidylether, Vinylglycidylether und Itaconsäureglycidylester, sowie Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre Metall-, insbesondere Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze, tertiäre Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäure,

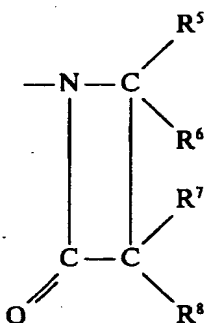
Maleinsäureanhydrid, Metallsalze des sauren Monoethylesters der Maleinsäure, Fumarsäure, Fumarsäuremonoethylester, Itaconsäure, Vinylbenzoesäure, Vinylphthalsäure, Salze von Fumarsäuremonoethylester, Monoester von Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Alkoholen ROH, wobei R bis zu 29 Kohlenstoffatomen aufweist, z. B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl, Cyclohexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Stearyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl und Hydroxyethyl.

Maleinsäureanhydrid und Metallsalze (insbesondere Alkalimetall und Erdalkalimetallsalze) von polymerisierbaren Carbonsäuren weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen aber in ihrem Verhalten den freien Säuren nahe, so daß sie hier von dem Oberbegriff carboxylgruppenhaltige Monomere mit umfaßt werden sollen.

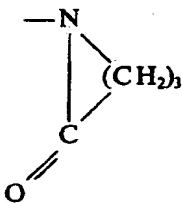
Als zweite Gruppe von Monomeren a<sub>223</sub>) sind Lactamgruppen enthaltende Monomere geeignet. Diese enthalten eine Lactamgruppe der allgemeinen Formel



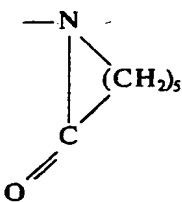
wobei R<sup>3</sup> eine verzweigte oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 15 C-Atomen darstellt. Nur stellvertretend seien hier  $\beta$ -Propiolactame (Azetidin-2-one) der allgemeinen Formel



wobei die Substituenten R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom sein können, genannt. Diese werden von R. Graf in Angew. Chem. 74 (1962), 523—530 und H. Bastian in Angew. Chem. 80 (1968), 304—312 beschrieben. Beispiele hierfür sind 3,3'-Dimethyl-3-propiolactam, 2-Pyrrolidone



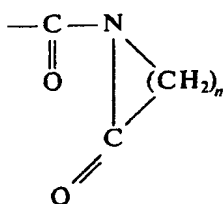
$\epsilon$ -Caprolactam



7-Önantholactam, 8-Capryllactam und 12 Laurinlactam, wie sie auch von H. Dachs, Angew. Chemie 74 (1962), 540—45 beschrieben werden.

Von diesen werden 2-Pyrrolidone und  $\epsilon$ -Caprolactame besonders bevorzugt. Vorzugsweise sind die Lactamgruppen wie in

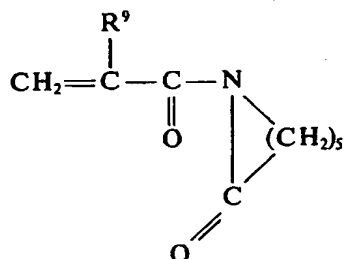




5

über eine Carbonylgruppe am Stickstoff in die entsprechenden Monomeren eingebaut.  
Ein besonders bevorzugtes Beispiel hierfür ist N-(Meth)acryloyl-ε-Caprolactam

10



15

20

wobei R<sup>9</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

Bevorzugte Monomere a<sub>223</sub>) sind Glycidylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, tert.-Butylacrylat, Fumarsäure und Maleinsäure.

25

Die Pfpfphülle a<sub>22</sub>) kann in einem oder in mehreren, z. B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

Vorzugsweise wird die Pfpfphülle in Emulsion hergestellt, wie dies z. B. in der DE-PS 12 60 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357, DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

30

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfpfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol bzw. substituierten Styrolderivaten und (Meth)Acrylnitril.

Zum Pfpfpolymerisat a<sub>2</sub>) zählen im Rahmen dieser Erfindung auch die bei der Pfpfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente a<sub>22</sub>) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate.

35

Nachstehend seien einige bevorzugte Pfpfpolymerisate angeführt:

a<sub>2</sub>/1:

60 Gew.-% Pfpfgrundlage a<sub>21</sub>) aus

a<sub>211</sub>) 98 Gew.-% n-Butylacrylat und

a<sub>212</sub>) 2 Gew.-% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und 40 Gew.-% Pfpfphülle a<sub>22</sub>) aus

40

a<sub>221</sub>) 75 Gew.-% Styrol und

a<sub>222</sub>) 25 Gew.-% Acrylnitril

a<sub>2</sub>/2:

Pfpfgrundlage wie bei a<sub>2</sub>/1 mit 5 Gew.-% einer ersten Pfpfphülle aus Styrol und

45

35 Gew.-% einer zweiten Pfpfstufe aus

a<sub>221</sub>) 75 Gew.-% Styrol und

a<sub>222</sub>) 25 Gew.-% Acrylnitril

a<sub>2</sub>/3:

50

Pfpfgrundlage wie bei a<sub>2</sub>/1 mit 13 Gew.-% einer ersten Pfpfstufe aus Styrol und 27 Gew.-% einer zweiten Pfpfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3 : 1

Erfindungsgemäß enthält die Komponente a<sub>2</sub>) eine Mischung von Pfpfpolymerisaten mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern (Gewichtsmittelwerten d<sub>50</sub>), d. h. insgesamt weist die Komponente a<sub>2</sub>) eine bimodale Teilchengrößenverteilung auf.

55

Das Gewichtsverhältnis der die Mischung bildenden Pfpfpolymerisate liegt im Bereich von 4 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise von 3,5 : 1 bis 1 : 3,5 und insbesondere von 2,7 : 1 bis 1 : 2,7.

Eines der Pfpfpolymerisate weist einen Gewichtsmittelwert (d<sub>50</sub>) des Teilchendurchmessers von weniger als 300 nm, insbesondere weniger als 260 nm auf, während das andere Pfpfpolymerisat einen entsprechenden Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers (d<sub>50</sub>) von mehr als 500 nm, insbesondere mehr als 550 nm aufweist.

60

Verfahren zur Herstellung von Pfpfpolymerisaten des Typs a<sub>2</sub>) mit gezielter Einstellung des Teilchendurchmessers sind an sich bekannt und in der Literatur, z. B. der DE-PS 12 60 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929—2938 beschrieben.

65

Der Teilchendurchmesser kann z. B. bei der Herstellung durch Emulsionspolymerisation über Art und Menge der zugesetzten Emulgatoren bzw. der Monomerverhältnisse einfach gesteuert werden. Entsprechende Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

Neben der Möglichkeit der Mischung von zwei getrennt hergestellten Pffropfpolymerisaten mit entsprechenden Teilchendurchmessern ist es prinzipiell auch möglich, durch Agglomeration eines feinteiligen Latex zwei Pffropfgrundlagen herzustellen, die dann durch Pffropfung zu den entsprechenden unterschiedlichen Teilchendurchmessern führen.

- 5 Als Komponente a<sub>3</sub>) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.-% eines Copolymerisats aus

a<sub>31</sub>) 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.-% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

- 10 a<sub>32</sub>) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 und insbesondere 20 bis 35 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril.

a<sub>33</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

- 15 Derartige Produkte können z. B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50 000 bis 500 000, insbesondere von 100 000 bis 250 000.

Bezüglich der Monomeren a<sub>33</sub>) gilt das vorstehend für die Komponente a<sub>223</sub>) Gesagte, worauf hier zur Vermeidung von Wiederholungen verwiesen wird.

- 20 Das Gewichtsverhältnis von a<sub>2</sub> : a<sub>3</sub> liegt im Bereich von 1 : 2,5 bis 2,5 : 1, vorzugsweise von 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere von 1 : 1,5 bis 1,5 : 1.

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 50, insbesondere 7 bis 45 und besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, an Glasfasern. Dabei handelt es sich um kommerziell erhältliche Produkte.

- 25 Diese haben in der Formmasse im allgemeinen eine mittlere Länge von 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,4 mm und einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 µm. Besonders bevorzugt sind Glasfasern aus E-Glas. Zur Erzielung einer besseren Haftung können die Glasfasern mit Organosilanen, Epoxysilanen oder anderen Polymerüberzügen beschichtet sein.

- 30 Neben den Komponenten A) und B) können die erfindungsgemäßen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolette Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente, pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Weichmacher. Solche Zusatzstoffe werden in den üblichen wirksamen Mengen eingesetzt.

- 35 Die Stabilisatoren können den Massen in jedem Stadium der Herstellung der thermoplastischen Massen zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die Stabilisatoren zu einem frühen Zeitpunkt zugesetzt, um zu verhindern, daß die Zersetzung bereits beginnt, bevor die Masse geschützt werden kann. Solche Stabilisatoren müssen mit der Masse verträglich sein.

- 40 Zu den Oxidationsverzögerern und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, gehören diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, wie Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z. B. Chlorid, Bromid oder Jodid. Ferner sind geeignete Stabilisatoren sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppe um Kombinationen derselben in Konzentrationen bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung.

- 45 Als UV-Stabilisatoren kann man ebenfalls diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, in Mengen bis zu 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung verwenden. Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone und dergleichen.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel, die z. B. in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide.

- 50 Ferner können zugesetzt werden organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente, z. B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfid-selenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß.

- 55 Auch Keimbildungsmittel, wie Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder feinteiliges Polytetrafluorethylen können in Mengen z. B. bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse, angewandt werden. Weichmacher, wie Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid, o- und p-Toluolethylsulfonamid werden vorteilhaft in Mengen bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt. Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente können in Mengen bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt werden.

- 60 Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können hergestellt werden indem man die Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, B und a<sub>3</sub> mischt, in einem Extruder aufschmilzt und die Glasfasern über einen Einlaß am Extruder zuführt. Derartige Verfahren sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Mischtemperaturen im Extruder liegen im allgemeinen im Bereich von 240 bis 300°C.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Festigkeit, hohe Schlagzähigkeit und eine besonders gute Oberflächenstruktur der daraus hergestellten Formteile aus.

#### 65 Beispiele 1 bis 10

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

a<sub>1</sub>  
Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 108, bestimmt nach DIN 53 728, Teil 3

a<sub>2</sub>/1  
Pffropfpolymerisat aus

58,8 Gew.% n-Butylacrylat	}	Pffropfgrundlage
1,2 Gew.% Dihydrodicyclopentadienylacrylat		
30 Gew.% Styrol	}	Pffropfhülle
10 Gew.% Acrylnitril		

mit einem Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von 250 nm, hergestellt nach dem in der DE-OS 24 44 584 beschriebenen Verfahren

a<sub>2</sub>/2  
Pffropfpolymerisat aus

68,5 Gew.% n-Butylacrylat	}	Pffropfgrundlage
1,5 Gew.% Dihydrodicyclopentadienylacrylat		
22 Gew.% Styrol	}	Pffropfhülle
8 Gew.% Acrylnitril		

hergestellt wie a<sub>2</sub>/1, jedoch mit einem  $d_{50}$  von 600 nm.

a<sub>3</sub>/1  
Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat aus 65 Gew.-% Styrol und 35 Gew.-% Acrylnitril mit einer Viskositätszahl von 80, gemessen in DMF, 0,5-%ig bei 25°C

a<sub>3</sub>/2  
Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril, mit einer Viskositätszahl von 100, gemessen 0,5-gew.-%ig in DMF bei 25°C

B  
Glasfasern aus E-Glas.

Die Komponenten a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und a<sub>3</sub> wurden gemischt, in einem Extruder aufgeschmolzen und die Glasfasern (B) der Schmelze über den Extruder zugeführt. Die Extrusionstemperatur betrug 260°C. Dann wurden die Massen in ein Wasserbad extrudiert, granuliert und getrocknet. Anschließend wurden ohne weitere Nachbehandlung auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper hergestellt.

Die mechanischen Eigenschaften wurden folgendermaßen bestimmt:

E-Modul:	DIN 53 457
Schlagzähigkeit a <sub>H</sub> :	DIN 53 453 (bei 23°C)
Kerbschlagzähigkeit:	DIN 53 453 (bei 23°C)

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle dargestellt.

Tabelle

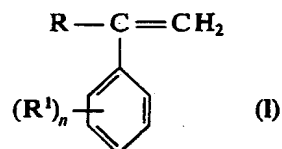
(alle Mengenangaben in Gew.-%)

5	Bsp.	Zusammensetzung			B	Elastizitäts- modul N/mm	Schlagzähig- keit kJ/m <sup>2</sup>	Kerbschlag- zähigkeit kJ/m <sup>2</sup>
		a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub> /1	a <sub>2</sub> /2				
10	1V	49	11	—	10 a <sub>3</sub> /1	30	9300	35
	2V	49	—	11	10 a <sub>3</sub> /1	30	9300	32
	3V	42	14	—	14 a <sub>3</sub> /1	30	9300	34
	4	49	5	6	10 a <sub>3</sub> /1	30	9400	44
	5	49	3	8	10 a <sub>3</sub> /1	30	9300	42
15	6	49	8	3	10 a <sub>3</sub> /1	30	9300	41
	7	49	5	6	10 a <sub>3</sub> /2	30	9400	45
	8	42	7	7	14 a <sub>3</sub> /2	30	9400	42
	9	42	4	10	14 a <sub>3</sub> /2	30	9400	40
	10	42	10	4	14 a <sub>3</sub> /2	30	9400	41
20	V = Vergleichsversuch							

## Patentansprüche

## 1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

(A) 45 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus

a<sub>1</sub>) 50 bis 80 Gew.-% eines Polyestersa<sub>2</sub>) 10 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Pffropfpolymerisaten aufgebaut ausa<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-% einer Pffropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis vona<sub>211</sub>) 95 bis 99,9 Gew.-% eines C<sub>2</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylacrylats unda<sub>212</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungena<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% einer Pffropfaufgabe ausa<sub>221</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I

wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und R<sup>1</sup> einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

a<sub>222</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

a<sub>223</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, wobei ein Pffropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von weniger als 300 nm und das andere Pffropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von mehr als 500 nm aufweist.

a<sub>3</sub>) 10 bis 25 Gew.-% eines Copolymerisats ausa<sub>31</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen unda<sub>32</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,a<sub>33</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen, und

B) 5 bis 50 Gew.-% Glasfasern.

## 2. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 55 bis 90 Gew.-% einer Mischung aus

a<sub>1</sub>) 50 bis 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen.a<sub>2</sub>) 10 bis 25 Gew.-% einer Mischung von Pffropfpolymerisaten ausa<sub>21</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Pffropfgrundlage auf Basis vona<sub>211</sub>) 95 bis 99,9 Gew.-% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat unda<sub>212</sub>) 0,1 bis 5 Gew.-% des difunktionellen Monomeren, unda<sub>22</sub>) 10 bis 50 Gew.-% einer Pffropfaufgabe aus.

a<sub>221</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol oder deren Mischungen und  
 a<sub>222</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen  
 a<sub>223</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxy-  
 gruppen in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4, wobei ein Pfropfpolymerisat einen  
 Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers ( $d_{50}$ ) von weniger als 300 nm und das andere  
 Pfropfpolymerisat einen Gewichtsmittelwert des Teilchendurchmessers von mehr als 500 nm  
 aufweist. 5

a<sub>3</sub>) 10 bis 25 Gew.-% eines Copolymerisats aus  
 a<sub>31</sub>) 50 bis 90 Gew.-% Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol oder deren Mischungen,  
 a<sub>32</sub>) 10 bis 50 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen, 10  
 a<sub>33</sub>) 0 bis 10 Gew.-% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxyderivat-, Hydroxyl- oder Epoxy-  
 gruppen, und

B) 10 bis 40 Gew.-% Glasfasern.

3. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von  
 Formkörpern und Formteilen. 15

4. Formkörper, erhältlich aus thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als wesentli-  
 che Komponenten. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -